

- [Basics of a discharge-pulse technology]. Kiev: Naukovas Dumka, 1983. 272 p.
6. Kruglitskiy N.N., Gorovenko G.G., Malushevskiy P.P. *Fiziko-khimicheskaya mekhanika dispersnykh sistem v sil'nykh impul'snykh pol'yakh* [Physico-chemical mechanics of disperse systems in strong pulsed magnetic fields]. Kiev: Naukova dumka, 1983. 192 p.
 7. Korostovenko V.V. *E'lektrofizicheskie metody v kombinirovannykh tekhnologiyakh pererabotki mineral'nogo syr'ya: monografiya* [Electrophysical methods in combined technologies of minerals processings: monograph]. Krasnoyarsk: Publ. of Siberian federal university, 2008. 216 p.
 8. Korostovenko V.V., Shakhrai S.G., Stepanov A.G., Voroshilova M.V. *Sposob obogashcheniya rud tsvetnykh metallov* [Enrichment methods of non-ferrous metal ores]. Patent 2514351 RF.

УДК 622.765.063

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ФЛОКУЛЯНТОВ ПРИ ОБОГАЩЕНИИ УГОЛЬНОГО ШЛАМА

Субботин В.В., Петухов В.Н.

Магнитогорский государственный технический университет им. Г.И. Носова

Аннотация. Современные углеобогащательные предприятия постоянно сталкиваются с проблемой обогащения и обезвоживания шламов. Решение этой проблемы во многом связано с правильным подбором наиболее эффективных флокулянтов и флотационных реагентов, которые обеспечивают высокую эффективность работы всей фабрики в условиях жестко замкнутой водно-шламовой схемы.

Целью данной работы является исследование наиболее эффективных флокулянтов для повышения очистки оборотной воды от угольных шламов на углеобогащательной фабрике.

В данной работе представлены экспериментальные данные по исследованию процесса флотации угольного шлама с использованием различных реагентов – собирателей после предварительной флокуляции, с применением флокулянтов типа Magnafloc.

Было установлено, что наиболее эффективным реагентом для очистки шламовых вод является флокулянт М-10, который позволяет значительно улучшить качество оборотной воды и увеличить выход сгущенного продукта.

Ключевые слова: угольный шлам, шламовые воды, флокулянты, технология осаждения, адсорбция.

Введение

В углеобогащательной отрасли угольные шламы из-за высоких затрат на их обогащение и обезвоживание и, в большей части, низких показателей флотуемости и высокой конечной влажности уже обезвоженного концентрата воспринимаются как серьезная экономическая проблема. Тем не менее, вместе с ростом стоимости угля растет и экономический потенциал процессов обогащения угля.

Наиболее распространенным и эффективным методом обогащения шламов является процесс флотации. Он позволяет получать высокие технико-экономические показатели обогащения частиц крупностью менее 0,5 мм. В течение многих лет флотация оставалась единственным методом обогащения угольных шламов.

При мокром способе обогащения угля образуется большое количество шламовых вод, которые содержат тонкодисперсные частицы, отрицательно влияющие на эффективность очистки вод, повторно используемых в технологическом процессе.

Шламовые воды являются дисперсными системами, состоящими из дисперсной фазы и дисперсионной среды, в которых дисперсной фазой являются угольные частицы, а дисперсионной средой – технологическая вода. Между дисперсными частицами, как и между молекулами любого вещества, действуют межмолекулярные силы притяжения. Кроме того, тонкодисперсные угольные частицы в водной среде приобретают одноименный отрицательный заряд, который препятствует их сближению и образованию агрегатов из-за электростатических сил отталкивания. Поэтому, изменяя силы электростатического отталкивания или нейтрализуя их путем добавления полиэлектrolитов, можно управлять устойчивостью дисперсных систем. Обычно для этой цели используют высокомолекулярные флокулянты, позволяющие существенно повысить эффективность очистки технологических вод углеобогащения. Успешная реализация этого процесса возможна только при наличии теоретических основ управления агрегативной устойчивостью угольно-глинистых суспензий [1,2].

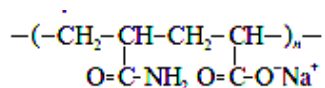
Решение этой проблемы во многом связано с правильным подбором наиболее эффективных флокулянтов и флотационных реагентов, которые обеспечивают высокую эффективность работы всей фабрики в условиях жестко замкнутой водно-шламовой схемы.

Теория, материалы и методы исследования, технические и технологические разработки

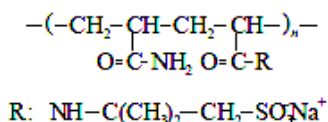
Для осветления угольных пульп на УОФ используют флокулянты различного типа, отличающиеся строением и молекулярной массой макромолекул.

Анионные – наиболее эффективны при обработке положительно заряженных дисперсий, сточных вод, «хвостов» флотации, при обогащении и регенерации полезных ископаемых, интенсификации нефтедобычи.

Сополимер акриламида с акриламидом натрия:

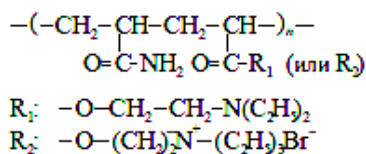


Сополимер акриламида с 2-акриламидо-2-метилпропансульфонатом натрия:



Катионные – наиболее эффективны для отрицательно заряженных дисперсий, отчистки вод, загрязненных органическими продуктами, для концентрирования и обезвоживания осадков.

Сополимер акриламида с N_2N -диэтиламиноэтилметакрилатом (R_1) или его четвертичной солью (R_2):



В качестве флокулянтов нами исследованы флокулянты Magnafloc анионного и катионного типа, сополимеры полиакриламида, с молекулярной массой от 10 до 20 млн а.е.м., в зависимости от ионности содержат 95-98% полиакриламида и 2-5% сополимеров.

Для исследования были выбраны следующие флокулянты:

Magnoflok M-10 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 18 млн, рабочий диапазон 5-11 pH, ионная активность 5-7%;

Magnoflok M-155 – полиакриламид, анионный, молекулярная масса 20 млн, рабочий диапазон 5-11 pH, ионная активность 13-15%;

Magnoflok M-5250 – сополимер акриламида, анионный, молекулярная масса 20 млн, ионная активность 30-35%;

Magnoflok M-345 – сополимер акриламида, анионный, молекулярная масса 15 млн, ионная активность 40-45%;

Magnoflok M-525 – сополимер акриламида, анионный, молекулярная масса 10 млн, ионная активность 45-50%;

Magnoflok M-380 – катионный сополимер акриламида, катионная активность 80%, молекулярная масса 14 млн.

Magnafloc M-1597 – синтетический флокулянт на основе полиамина. Он выпускается в виде 50% раствора, хорошо растворимого в воде. Флокулянт имеет максимальную катионную активность, низкую молекулярную массу менее 5 тыс. и основной механизм действия – изменение заряда поверхности. У флокулянта отсутствуют длинные молекулярные цепи.

Полиэлектролит ВПК-402 – синтетический органический высокомолекулярный катионный водорастворимый полимером линейно-циклической структуры, молекулярная масса полимера составляет примерно $3 \cdot 10^5$.

Угольная пульпа, для проведения исследований, была взята непосредственно из технологического процесса обогащения угля с нескольких обогатительных фабрик Кузнецкого угольного бассейна. При проведении экспериментальных работ суспензия содержала 5 г/л твердой фазы.

При выполнении исследовательской работы использовался ряд современных методов, таких как определение скорости осаждения, седиментационный анализ, электропроводность и адсорбция флокулянтов на угольных частицах.

Результаты исследования и их обсуждение

При исследовании установлено, что скорость осаждения угольных частиц максимально высокая при использовании флокулянта Magnafloc M-10 с молекулярной массой 18 млн, а наиболее низкая флокуляционная способность установлена для флокулянта Magnafloc M-380 с молекулярной массой 14 млн.

При этом эффективность действия флокулянтов по скорости осаждения увеличивается при расходе 0,5 г/т в ряду: M-10 > M-155 > M-5250 > M-525 > M-345 > M-199 > M-1597 > ВПК-402 > M-380 (рис. 1).

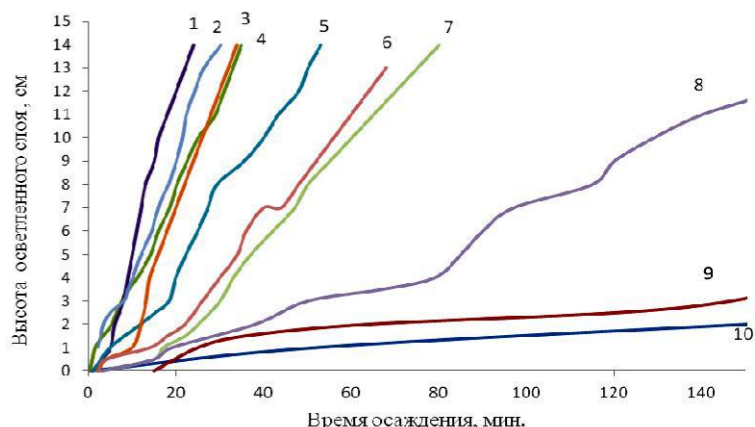


Рис. 1. Зависимость высоты осветленного слоя от времени процесса флокуляции угля, при концентрации 0,5 г/г:
1 – М-10; 2 – М-155; 3 – М-5250; 4 – М-525; 5 – М-345; 6 – М-199; 7 – М-1597; 8 – М-ВПК-402, 9 – М-380; 10 – без флокулянта

Исследованием установлено, что в случае применения анионного флокулянта М-10 при расходе 0,5 г/г процесс осаждения угольных зерен происходит более интенсивно по сравнению с М-155. При использовании флокулянта М-10 с расходом 0,5 г/г высота осветленного слоя угольной суспензии составляет 14 см за 24 мин, а высота осветленного слоя при использовании флокулянта М-155 составляет 14 см за 30 мин. Повышение концентрации флокулянта в растворе приводит к снижению скорости осаждения флокул. Так, например, при расходе 1 г/г флокулянта М-155 угольной суспензии высота осветленного слоя 14 см достигается за 45 мин. Подобные закономерности прослеживаются для других флокулянтов.

Установлено, что скорость осаждения угольных флокул наиболее высокая при использовании анионного флокулянта М-10.

При равной концентрации флокулянтов в воде 1 г/г угля скорость осаждения угольных частиц в случае использования флокулянта М-10 составила 0,91 см/мин, а для ВПК-402 и М-380 скорость осаждения угольных флокул снизилась соответственно до 0,32 и 0,20 см/мин [4]. Это объясняется увеличением размера флокул при применении анионного флокулянта.

На скорость осаждения угольных зерен при

использовании флокулянтов оказывает влияние не только молекулярная масса, но и структурные особенности макромолекул и их ионная активность, определяющие характер их адсорбции на угольной поверхности и процесс флокуляции [3].

Исследованием установлена повышенная адсорбция катионного флокулянта М-380 на угольной поверхности по сравнению с анионным (рис. 2), а также более высокая электропроводность водных растворов флокулянта, что объясняется более высокой катионной активностью флокулянта М-380, которая составляет 80 %.

Для изучения структурно-химических особенностей органической массы угля (ОМУ) широко используют структурные модели, вклю-

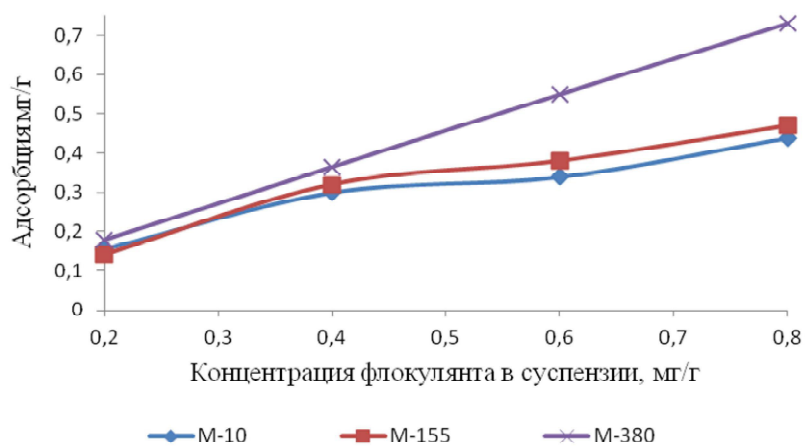


Рис. 2. Адсорбция флокулянтов

чающие основные структурные фрагменты ОМУ – функциональные группы (-ОН; COOH; ОСН₃; NH; SH и др.), боковые углеводородные заместители.

Наличие упомянутых функциональных групп, а также атомов углерода с различной степенью гибридизации валентных *s*, *p*-орбиталей обуславливает существенную неравномерность распределения электронной плотности в макромолекулах ОМУ, что обеспечивает условия для осуществления электронодонорно-акцепторных (ЭДА) взаимодействий с нуклеофильными и электрофильными центрами макромолекул флокулянтов [4].

Катионные флокулянты, имея значительный положительный заряд на углеводородном фрагменте полиэлектролита, могут активно

взаимодействовать с отрицательно заряженными центрами угольной поверхности. Это обуславливает возможность адсорбции катионных флокулянтов во внутренней обкладке двойного электрического слоя поверхности угля. Поэтому при незначительной концентрации катионного флокулянта будет осуществляться нейтрализационный механизм коагуляции, приводящий к снижению заряда угольной поверхности и укрупнению флоккул. При больших концентрациях флокулянта происходит перезарядка угольной поверхности, частицы приобретают положительный заряд, что затрудняет коагуляцию частиц (рис. 3).

Анионные флокулянты, имея отрицательный заряд на кислороде, закрепляются в диффузной части двойного электрического слоя, что обеспечивает высокую коагуляцию угольных частиц при низкой концентрации. В случае повышения концентрации анионного флокулянта в угольной дисперсии скорость коагуляции вначале увеличивается ($C = 1 \text{ мг/г}$), а затем снижается ($C = 3 \text{ мг/г}$), что определяется изменением ζ -потенциала угольной дисперсии и процессом флокуляции угольных частиц.

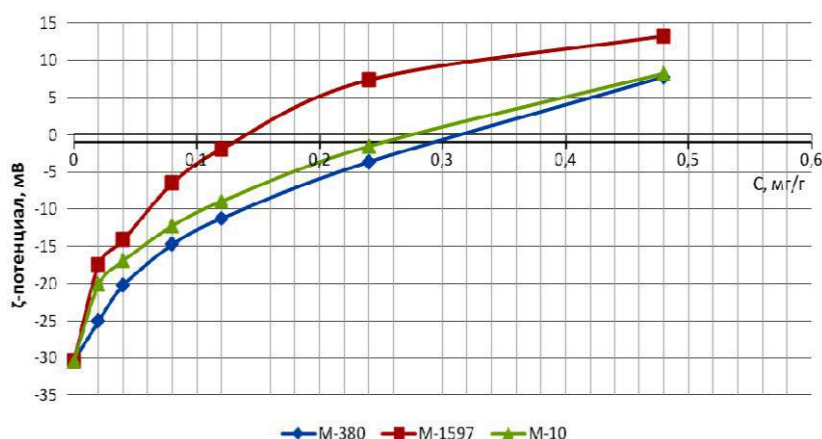


Рис. 3. Зависимость ζ -потенциала от концентрации флокулянта в угольной суспензии

Измерение ζ -потенциала угольной поверхности при различных концентрациях флокулянта позволило установить снижение заряда поверхности угля с 30 мВ до нуля при изменении расхода флокулянтов от нуля до 0,3 мг/г угля. При дальнейшем увеличении расхода флокулянтов от 0,3 до 0,48 мг/г угля происходит перезарядка угольной поверхности.

При этом использование флокулянта М-10 приводит к более значительному изменению заряда угольной поверхности, по сравнению с ка-

тионным флокулянтом М-380. Этот факт может объясняться структурными характеристиками макромолекул полиэлектролитов и макромолекулярным строением органической массы угля, что существенно влияет на величину флоккул и скорость их осаждения.

Исследованием флотации сфлокулированной угольной пульпы установлено снижение выхода концентрата по сравнению с флотиромостью угля без флокуляции угольных пульп.

Изменение флотиромости углей при использовании для сгущения пульпы флокулянтов различной структуры и элементного состава можно объяснить механизмом их адсорбции на угольной поверхности, влияющей на строение двойного электрического слоя и изменение заряда угольной поверхности. Наличие в ОМУ различных структурных фрагментов, включающих в себя кислородсодержащие функциональные группы, простые и сложные эфирные связи, группы $-SH$, а также тиофеновые структуры, обуславливают существенную неравномерность распределения электронной плотности в макромолекулах ОМУ. Это определяет величину и характер электронодонорноакцепторных взаимодействий макромолекул флокулянтов со структурными фрагментами ОМУ.

Заключение

Выполненные исследования позволяют сделать вывод о необходимости использования на УОФ анионных флокулянтов типа Magnafloc-10 с молекулярной массой 14-20 млн а.е.м., что позволит не только снизить содержание твердых частиц в оборотной воде УОФ, но и повысить технологические технико-экономические показатели флотации углей.

Список литературы

1. Байченко А.А., Иванов Г.В. Флокулярная флотация тонких угольных шламов // Материалы науч.-техн. конф., 19-20 ноября 1999. Кемерово, 1999. С. 9-29.
2. Шевченко Т.В. Прикладная коллоидная химия. Флокулянты и коагуляция. Кемерово: КемТип, 2004.
3. Евменова Г.Л., Байченко А.А. Изучение адсорбции полимерных флокулянтов на поверхности частиц дисперсных систем // Вестник Кузбасс. гос. техн. ун-та. 1999. №1. С. 84-86.
4. Петухов В.Н., Субботин В.В., Фролов В.С. Разработка технологического режима флотации сфлокулированных угольных зерен, обеспечивающего высокую эффективность обогащения углей // Кокс и химия. 2013. №10. С. 37-41.

STUDY OF THE INFLUENCE OF FLOCCULANTS PERFORMANCE BY THE ENRICHMENT OF COAL SLURRY

Petukhov Vasily Nikolaevich – D.Sc. (Eng), Professor, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia. E-mail: chief.petuhov2013@yandex.ru.

Subbotin Vladislav Vladimirovich – Postgraduate Student, Nosov Magnitogorsk State Technical University, Russia. E-mail: vladsbotin@yandex.ru.

Abstract. The modern coal preparation businesses constantly face the problem of concentration and dewatering of sludge. Solution of this problem is largely connected with the correct selection of the most efficient flocculants and flotation reagents which provide a high efficiency of the entire plant in the conditions of tightly closed water slurry circuit. The aim of this paper is to investigate the most efficient flocculants to enhance cleaning of recycled water from coal slurry at the coal preparation plant.

This paper presents experimental data on the study of the flotation of coal slurry using different reagents – gatherers after pre-flocculation using Magnafloc type flocculants.

It has been found that the most efficient agent for sludge water purification is M-10 flocculant, which significantly improves the quality of recycled water and increase the yield of the underflow.

Keywords: coal slurry, sludge water, flocculants, precipitation technology, adsorption.

References

1. Baichenko A.A., Ivanov G.V. Floccula flotation of fine coal slurries. Proc.-Technical. Conf., 19-20 November 1999. Kemerovo, 1999, pp. 9-29.
2. Shevchenko T.V. *Prikladnaya kolloidnaya khimiya. Flokulyanty i lokulyatsiya* [Applied Colloid Chemistry. Flocculants and flocculation]. Kemerovo: KemTIP, 2004.
3. Evmenova G.L., Baichenko A.A. Study the adsorption of polymeric flocculants on the surface of dispersed systems. Vestnik Kuzbass State Technical University. 1999, no. 1, pp. 84-86.
4. Petukhov V.N., Subbotin V.V., Frolov V.C. Working out the flotation mode of flocculated coal grains, which provides a high efficiency of coal preparation. *Koks i khimiya* [Coke and Chemistry]. 2013, no. 10, pp. 37-41.